

Research paper

Reactivity and Thermal Properties of Liquefied Wood-based Polyurethane Resins

Meng-Shinan Lin¹ Wen-Jau Lee^{1*}

【Abstract】 Wood powders of Taiwan acacia (*Acacia confusa*) and China fir (*Cunninghamia lanceolata*) were liquefied in the mixture of polyethylene glycol/glycerol as a solvent. The liquefied woods were mixed with isocyanate, i.e. Desmodur L or Desmodur N, to prepare polyurethane (PU) resins. Differential scanning calorimeter (DSC) with isothermal mode was used to investigate the reactivity of liquefied wood with isocyanate, as well as dynamic thermal scanning mode was used to detect the thermal properties of cured resins. The results showed that the one of liquefied wood mixed with Desmodur L had higher reactivity than that with Desmodur N. However, adding catalyst could promote their reactivity. PU films prepared with aromatic isocyanate (Desmodur L) had higher glass transition temperature than that with aliphatic isocyanate (Desmodur N). Increasing the molar ratio of NCO/(OH+COOH), the glass transition phenomenon of cured PU resins shifted to higher temperature. Room temperature cured PU resins had post-curing reaction at about 200°C. The higher isocyanate ratio the more obviously exothermal peak was.

【Key words】 Differential scanning calorimetry, Liquefied wood, Polyhydric alcohol, Polyurethane.

研究報告

以液化木材為基質聚胺基甲酸酯樹脂之反應性及熱性質

林孟萱¹ 李文昭^{1,*}

【摘要】 本研究將相思樹(*Acacia confusa*; Taiwan acacia)及杉木(*Cunninghamia lanceolata*; China fir)木粉以聚乙二醇/丙三醇混合液為溶劑進行液化處理，所得液化木材進一步與Desmodur L或Desmodur N兩種異氰酸酯混合製備聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane; PU)，並利用熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC) 以等溫模式探討液化木材與異氰酸酯之反應性，以動態熱掃描模式分析膠化PU樹脂之熱性質。由結果得知液化木材與Desmodur L間具備高反應性，與Desmodur N之反應性則較低，添加催化劑可有效促進其反應。以芳香族Desmodur L為原料之PU樹脂薄膜之玻璃轉移溫度較高，以脂肪族Desmodur N為原料者則較低。隨NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加，硬化PU樹脂之玻璃轉移現象向高溫偏移。常溫硬化之PU樹脂在加熱至約200°C時出現後硬化現象，NCO/(OH+COOH)

1. 國立中興大學森林學系

Department of Forestry, National Chung-Hsing University, Taichung, Taiwan.

* 通訊作者，402 台中市南區國光路250號

Corresponding author, 250, Kuo Kuang Ro., Taichung, 40227, Taiwan, ROC.

e-mail: wjlee@mail.nchu.edu.tw

莫耳比較大者，此後硬化之放熱峰較明顯。

【關鍵詞】熱示差掃描卡量、液化木材、多元醇、聚胺基甲酸酯。

一、前言

聚胺基甲酸酯(Polyurethane; PU)樹脂為目前應用非常廣泛之合成樹脂，一般的PU樹脂主要由含有活性氫的化合物與含有-NCO基的異氰酸酯化合物反應而得，其中具有反應性-OH基的聚酯類(Polyesters)或聚醚類(Polyethers)等多元醇樹脂(Polyol)為最常被應用的含活性氫化合物，藉由多元醇樹脂種類與異氰酸酯化合物種類的選擇、或調配比之變化、或添加劑之應用可提供所得PU樹脂不同外觀及物理、機械特性，因此其產品可藉由組成分設計而呈現由軟韌至堅硬等多樣化特質，因此被廣用於發泡體、彈性體、塗料、膠合劑、纖維和合成皮革等製造。

木材為一多羥基之天然高分子，將木材利用聚乙二醇等多元醇(Polyhydric alcohol)為溶劑進行液化處理，再將液化後之木材與異氰酸酯化合物反應製造PU樹脂深具發展潛力，此方法可利用具備再生性特質之天然資源取代石化工業產物合成之聚酯類或聚醚類。Yao *et al.* (1995) 利用液化之木材與澱粉混合物製作硬質PU發泡體，並認為此發泡體之機械性質和市售的PU硬質發泡體相當；Kurimoto *et al.* (2000) 則以多元醇液化木材製備PU薄膜；Lee *et al.* (2000; 2002) 利用多元醇液化之玉米糠及廢紙製備PU發泡體，並指出其具備良好之機械性質。李文昭及張嘉方 (2004a; 2004b) 以不同分子量之聚乙二醇為溶劑對杉木及相思樹進行液化處理，並將其液化木材應用於PU發泡體之製造，其結果指出以分子量400之聚乙二醇為溶劑所得效果最佳。

物質在面臨內部或外在環境變化時，將產生物理的相變化，或化學的鍵結形成或斷裂等反應，此作用將伴隨發生吸熱或放熱等現象。DSC可測偵物質因各種原因而發生物理或

化學變化時所引起之熱流變化，藉由此熱量變化與時間或溫度之關係可進一步推估其材料特性。Christiansen and Gollob (1985) 曾利用熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC) 探討PF樹脂之合成條件及物理性質與其硬化時之熱性質之關係；Barry *et al.* (1993) 利用DSC探討木質素含量對PF樹脂硬化性之影響；Zhuang and Steiner (1993) 以DSC探討4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate)與酚或羥甲基酚之反應性；Kurimoto *et al.* (2001) 以DSC分析多元醇液化木材所形成PU樹脂薄膜之熱性質；Lee *et al.* (2003) 則利用DSC探討Resol型及Novolak型PF樹脂之活化能及硬化特性；Wei *et al.* (2004) 曾以DSC探討液化苯甲基化木材與異氰酸酯化合物反應所製造薄膜之熱性質。

由於異氰酸酯化合物含有高反應活性的-NCO基，常溫下即可與含羥基之多元醇反應形成PU樹脂，本研究將以DSC等溫熱掃描模式分析液化木材與脂肪族及芳香族異氰酸酯之反應性，以動態熱掃描模式分析硬化PU樹脂薄膜之熱性質。

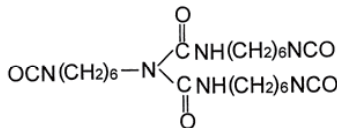
二、材料與方法

(一) 試驗材料

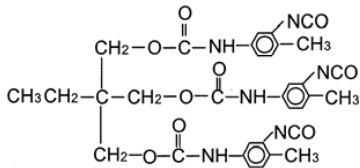
1. 木質材料：杉木 (*Cunninghamia lanceolata*; China fir)，採自中興大學惠蓀實驗林場，樹齡約25~35年生；相思樹 (*Acacia confusa*; Taiwan acacia)，採自台中縣大肚山脈，樹齡約20~30年生；木材液化用。
2. 化學藥品：聚乙二醇(Polyethylene glycol; PEG; 分子量400)、丙三醇(Glycerol)、甲醇(Methyl alcohol)、乙醇(Ethyl alcohol)、二氧陸圓(Dioxane)、氫氧化鉀(Potassium hydroxide; KOH)、氫氧化鈉(Sodium

hydroxide; NaOH))、硫酸(Sulfuric acid ; H₂SO₄)、醋酸酐(Acetic anhydride)、吡啶(Pyridine)、二月桂酸二丁基錫(Dibutyltin dilaurate; DBTDL)、酚酞指示劑(Phenol phthalene indicator)。

3. 異氰酸酯：Desmodur N (1,6-六亞甲基-二異氰酸酯(1,6-Hexamethylene diisocyanate; HDI)之三聚體，NCO含量20.6%，結構式如Scheme 1。Desmodur L (甲苯二異氰酸酯；Toluene diisocyanate; 2,4-TDI)與三羥甲醇丙烷(Trimethylol propane)之加合物(Adduct)，NCO含量12.2%，結構式如Scheme 2。



Scheme 1: Desmodur N



Scheme 2: Desmodur L

(二) 木粉之液化處理

將粒徑20~60 mesh之相思樹及杉木木粉以60°C真空烘箱乾燥24 h除去水分，以重量比9/1之聚乙二醇/丙三醇為液化藥劑，液化藥劑重3%之H₂SO₄為催化劑，液化藥劑/木粉重量比為3/1。取定量液化藥劑及催化劑於1000 mL四口圓底玻璃反應瓶中，攪拌並加熱至130°C，隨後將計算量木粉分批加入反應瓶中，至木粉添加完畢，以150°C加熱反應90 min。

(三) 液化木材性質測定

1. 殘渣率：取液化木材約1g，精稱之，以50 mL之二氧陸圓稀釋，以1G3玻璃濾杯過濾，殘留物以二氧六圓洗滌至無色，並以

105±2°C之電熱烘箱乾燥至恆重，計算未液化之木材殘渣率。

2. 黏度：以Brookfield單一圓筒迴轉式黏度計測定之，測定時樣品溫度25±2°C。
3. 經價：取1~2 g液化木材於250 mL三角燒瓶，精稱，加入體積比7/3之吡啶/醋酸酐混合溶液10 mL，微沸騰加熱20 min。冷卻後加入25 mL甲苯及50 mL蒸餾水，以酚酞為指示劑，以1.0 N KOH乙醇溶液滴定至當量點 (A mL)，同上述進行空白試驗 (B mL)。

$$\text{經價} = \frac{(B - A) \times N \times 56.1}{\text{試料重 (g)}} + \text{酸價}$$

N：KOH乙醇溶液之當量濃度

4. 酸價：取約8g液化木材，精稱之，加入80 mL二氧陸圓及20 mL蒸餾水，以1N之NaOH (aq) 滴定至當量點 (A mL)，同上述進行空白試驗 (B mL)。

$$\text{酸價} = \frac{(A - B) \times N \times 56.1}{\text{試料重 (g)}}$$

N：NaOH (aq) 之當量濃度

(四) PU樹脂調配及薄膜製作

設定異氰酸酯與液化木材之NCO/(COOH + OH)官能基莫耳比 (簡稱R值) 為1.0、1.5及2.0，未添加或添加液化木材重1%之二月桂酸二丁基錫為催化劑。先稱取計算量液化木材與催化劑，攪拌使均勻混合，隨後加入異氰酸酯，再攪拌混合均勻。將所調製之PU樹脂以施膜器均勻塗佈於鐵氟龍板上，濕膜厚度200 μm，於室溫乾燥硬化成膜。

(五) PU樹脂之DSC等溫熱掃描分析

使用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter)；迅速稱取(四)所述PU樹脂液約1-2 mg於樣品鋁盤，密封，精稱，加熱槽內流動氣體為氮氣，設定溫度35°C，持溫時間250 min，測定熱流變

化與時間之關係。

(六) PU樹脂薄膜之DSC動態熱掃描分析

將PU樹脂薄膜研磨成細粒狀，取約1~2 mg於樣品鋁盤，密封，精秤，加熱槽內流動氣體為氮氣，測定溫度範圍-30~250°C，升溫速度10°C/min，測定加熱溫度與熱流變化之關係。

三、結果與討論

(一) 液化木材之性質

本研究以聚乙二醇/丙三醇混合液為液化藥劑， H_2SO_4 為催化劑，表1為相思樹及杉木兩種液化木材之性質，其中液化杉木之殘渣率及粘度均低於液化相思樹，顯示杉木有較佳之液

表1. 液化木材之性質

Table 1. Properties of liquefied woods

樹種	殘渣率 (%)	黏度 (cps)	酸價 (mg KOH/g)	羥價 (mg KOH/g)
相思樹	4.8	5900	25.6	310
杉木	1.6	1370	38.0	287

化效果。將液化木材做為PU樹脂之原料時，主要利用液化木材中存在之-OH基與異氰酸酯化合物之-NCO基反應形成胺酯結構，此-OH基包含纖維素、半纖維素、木質素等木材化學組成分之-OH基，及聚乙二醇及丙三醇之-OH基。木材降解或水解時會產生新的-OH基，而木材與液化藥劑作用時，則因兩者之-OH間之醚化反應而降低其-OH基含量。羥價可代表-OH基含量之多寡，羥價的大小將影響PU樹脂調配時異氰酸酯之添加量，並影響所形成PU樹脂之性質。液化杉木的羥價低於液化相思樹，可能為杉木之液化效果較好，多元醇和杉木之間發生較多反應而導致羥價較低 (Kurimoto *et al.*, 1999)。

(二) PU樹脂之DSC等溫硬化性

圖1為液化相思樹及液化杉木與Desmolur L及Desmolur N兩種異氰酸酯在NCO/

(COOH+OH)莫耳比1.5，且未添加催化劑條件下所調配PU樹脂之DSC等溫硬化圖；圖1(A)顯示兩種液化木材與異氰酸酯Desmodur L間具備高反應性，在混合初期即發生架橋反應，並出現反應放熱峰，約50 min後此放熱現象漸趨於平緩；兩種液化木材比較，以液化杉木為原料者有較高之反應性，反應初期之放熱速率較快，放熱峰較陡峭。圖1(B)則以液化相思樹為例，比較Desmodur L及Desmodur N兩種異氰酸酯之反應性，以Desmodur L為原料者，在混合液化木材後即開始進行其架橋反應，並出現明顯之放熱峰，且其放熱峰陡峭；而以Desmodur N為原料者，其反應進行較緩慢，混合一段時間後始出現架橋反應之放熱現象，其放熱峰較平緩且寬廣。Lee and Lin (2008)亦指出在未添加催化劑條件下，Desmodur N與液化木材反應所需之膠化時間為Desmodur L之3倍。此結果顯示異氰酸酯之化學結構將影響其與液化木材之反應性，其中Desmodur N為脂肪族異氰酸酯HDI之三聚體，Desmodur L為芳香族異氰酸酯2,4-TDI與三羥甲醇丙烷之加合物，其TDI之苯環為一共振結構體，易發生電子轉移，並使苯環上連結之-NCO基具備較大活性，故反應性較高。

為促進液化木材與異氰酸酯Desmodur N之反應性，圖2進一步探討添加催化劑DBTDL對液化木材-Desmodur N反應性之影響，圖2(A)以液化相思樹為例，顯示在1%催化劑添加條件下，液化相思樹與Desmodur N在混合初期即出現架橋反應之放熱現象，並形成明顯之放熱峰，顯示添加催化劑可有效促進液化木材與Desmodur N之反應性。圖2(B)則進一步比較在1%催化劑添加條件下，兩種液化木材與Desmodur N所調配PU樹脂之反應性，由圖亦顯示催化劑添加對反應性較高之液化杉木之促進效果較明顯，其放熱峰較早出現且陡峭。

圖3則以液化相思樹-Desmodur L為例，比較不同NCO/(OH+COOH)官能基莫耳比(R值)對未添加催化劑之PU樹脂反應性之影響，圖中

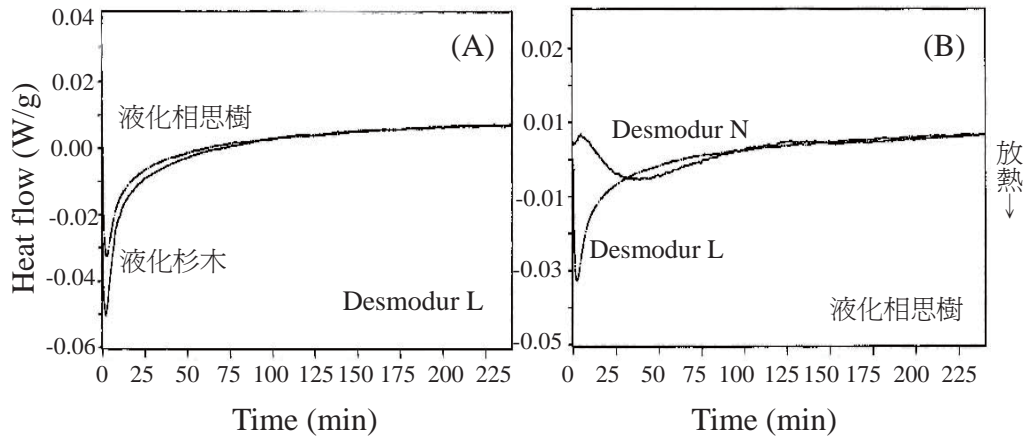


圖1. 不同液化木材/異氰酸酯PU樹脂之等溫DSC圖。(R=1.5；無催化劑)

Fig. 1. DSC isothermograms of PU resins prepared with different liquefied wood/isocyanate. (R=1.5; without catalyst)

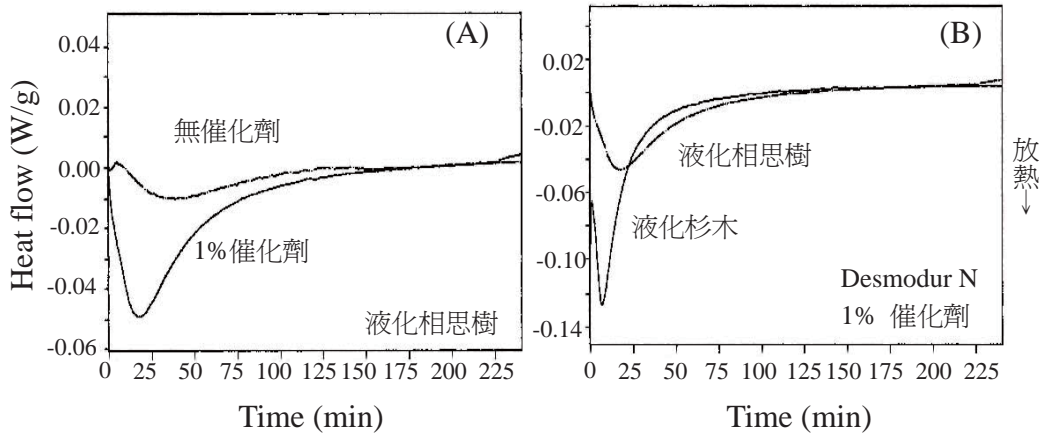


圖2. 液化木材/Desmodur N調配PU樹脂之等溫DSC圖。(R=1.5；1%催化劑)

Fig. 2. DSC isothermograms of PU resins prepared with liquefied wood/Desmodur N. (R=1.5; with 1% catalyst)

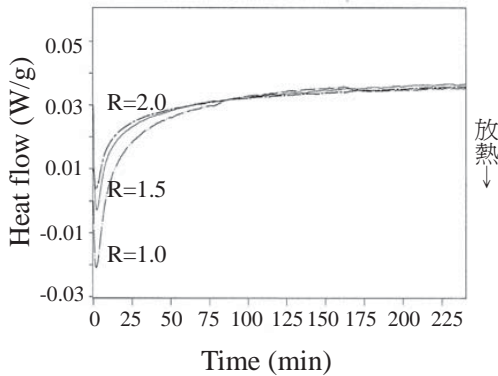


圖3. 不同R值液化相思樹/Desmodur L調配 PU 樹脂之等溫DSC圖。(無催化劑)

Fig. 3. DSC isothermograms of PU resins prepared with liquefied Taiwan acacia/ Desmodur L with various R ratios. (Without catalyst)

顯示R值較小者有較明顯之放熱峰。Lee及Lin (2008) 曾利用液化木材與異氰酸酯Desmodur L及Desmodur N在NCO/(OH+COOH)官能基莫耳比1.0、1.5、2.0條件下調配PU樹脂，並比較其樹脂液之膠化時間，其結果亦顯示莫耳比較大者所需之膠化時間較長，其中以Desmodur L為原料者，莫耳比1.0、1.5、2.0所需膠化時間分別為108、129、161 min。此可能因Desmodur L為2,4-TDI與三羥甲醇丙烷之加合物，其分子結構較大，且NCO基位於甲基之鄰位，易發生立體障礙(賴耿陽，1997)，在較多之異氰酸酯存在下反阻礙其與液化木材之OH基之反應；且過量之異氰酸酯將與形成之胺基甲酸酯進一步形成反應性較低之脲基甲酸酯(Allophanates)和二縮脲(Biurets)結構，此結構對進一步架橋反應之立體障礙將更明顯，致使其反應性降低(Kurimoto *et al.*, 2001)。

(三) PU樹脂薄膜之DSC熱分析

圖4為PU樹脂薄膜在-30~250°C之DSC動態熱掃描圖，圖4(A)比較兩種液化木材與Desmodur L所製作PU樹脂薄膜之熱性質，由圖可見在熱掃描初期出現吸熱之熱流變化，

推測為PU樹脂在加熱過程出現之玻璃轉移現象。而在約200°C之高溫側則出現放熱峰，此為PU樹脂高溫下進一步產生後硬化之架橋反應所致，顯示常溫雖可完成PU樹脂之硬化反應，然高溫則可使其進一步架橋而促進其後硬化反應，Kurimoto *et al.* (2000) 亦認為常溫硬化之PU中仍有殘留之異氰酸酯。而兩種PU樹脂薄膜在低溫側之熱流曲線非常相似，顯示此兩種樹種液化木材所製作之PU樹脂薄膜具備相似之分子架橋構造，故受熱時具備相同之玻璃轉移現象。圖4(B)則為兩種異氰酸酯與液化相思樹反應所得PU樹脂薄膜之DSC熱分析圖，以Desmodur N為原料者，其玻璃轉移現象發生溫度較低，而以Desmodur L為原料者則在較高溫側。此乃因Desmodur N為脂肪族六亞甲基-二異氰酸酯(HDI)之三聚體，分子結構中具備長鏈狀之亞甲基，熱活動性較大，故其形成之PU樹脂在較低溫下即發生玻璃轉移現象。而Desmodur L為芳香族之甲苯二異氰酸酯(TDI)與三羥甲醇丙烷之加合物，分子結構較複雜，且具有耐熱性較高之苯環結構，故其玻璃轉移溫度較高。Wei *et al.* (2004) 曾利用液化之苯甲基木材與甲苯二異氰酸酯(TDI)及六亞甲基二異氰酸酯(HDI)兩種異氰酸酯反應製備PU樹脂，其DSC分析結果亦顯示，利用芳香族甲苯二異氰酸酯所製作PU-TDI之玻璃轉移溫度(T_g)較利用脂肪族六亞甲基二異氰酸酯所製作之PU-HDI為高，前者約28.6°C，後者則為-34.5°C。

圖5為液化相思樹與兩種異氰酸酯在不同R值條件下反應所得PU樹脂薄膜之DSC熱分析圖。圖5(A)以Desmodur L為原料，其低溫側因玻璃轉移現象而造成之吸熱熱流變化以R值1.0者最明顯，R值1.5及2.0者則變化較小。此乃因R值較低者，做為架橋連接作用之異氰酸酯之使用量較少，其硬化樹脂之架橋密度較低，分子接受能量後較容易產生鏈節點間之運動，故有較明顯之玻璃轉移現象。而R值較高

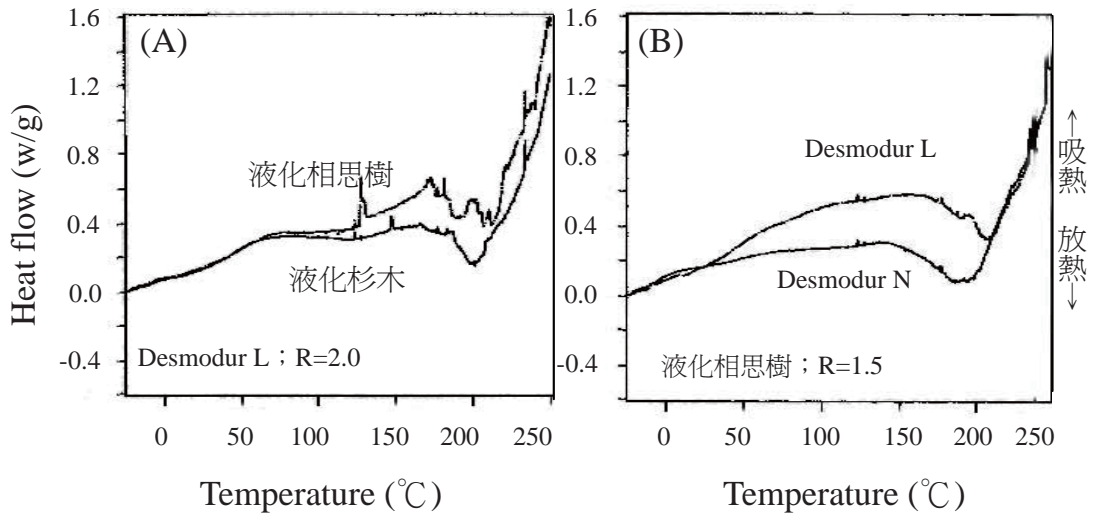


圖4. 不同液化木材/異氰酸酯製作PU樹脂薄膜之DSC分析圖。(無催化劑)

Fig. 4. DSC thermograms of PU films made with different liquefied wood/isocyanate. (Without catalyst)

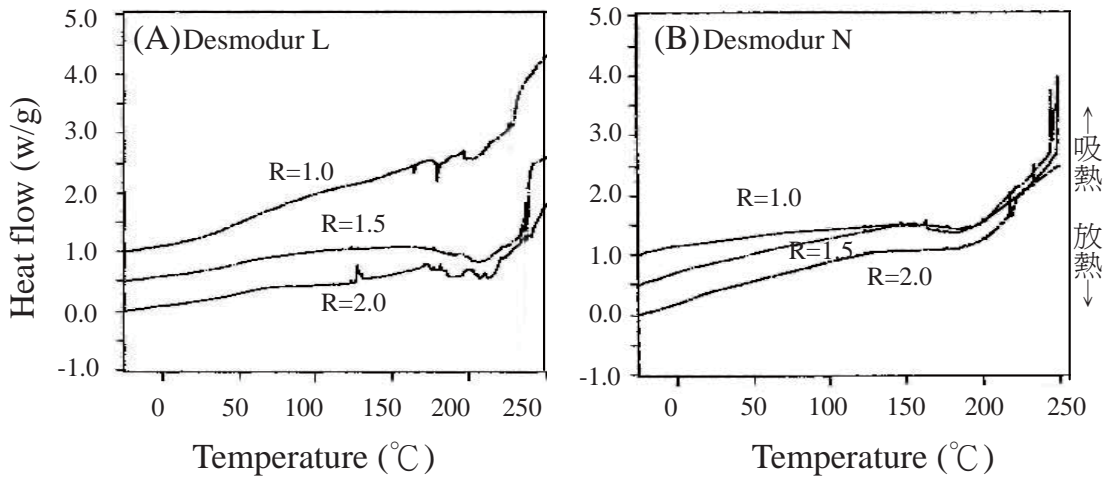


圖5. 不同R值液化相思樹/異氰酸酯製作 PU樹脂薄膜之DSC分析圖。(無催化劑)

Fig. 5. DSC thermograms of PU resins prepared with liquefied Taiwan acacia/isocyanate with various R ratios. (Without catalyst)

者，其硬化樹脂之架橋密度較高，三次元網狀結構較完整，分子接受能量後較不易產生運動，故此玻璃轉移現象較不明顯。而前述就PU原料所進行之DSC等溫硬化試驗則顯示，R值較小者，在硬化反應初期有較明顯之放熱峰。由此二結果可推論，以液化木材為基質之PU樹脂中，較多異氰酸酯之存在雖影響其短時間快速反應之進行，然經長時間硬化反應後，異氰酸酯較多者仍有較完整之架橋結構。圖5(B)則為Desmodur N與液化相思樹反應所得硬化PU樹脂之DSC熱分析圖，前述曾說明以Desmodur N為原料所形成之PU樹脂較具熱活動性，由圖5(B)亦顯示其具備較低溫之玻璃轉移現象，而隨R值增加，其玻璃轉移現象之結束溫度向高溫偏移，顯示R值高者，架橋密度高，需較高溫使產生分子運動。Kurimoto et al. (2001) 曾利用液化木材與聚二苯基甲烷二異氰酸酯(Polydiphenylmethane diisocyanate; MDI)製備PU樹脂，亦有隨R值增加，玻璃轉移溫度提高，玻璃轉移現象有較不明顯之趨勢。Wei et

al. (2005) 亦曾利用DSC分析異氰酸酯添加量對液化苯甲基木材所製造PU樹脂玻璃轉移溫度之影響，結果亦顯示異氰酸酯添加比例較高者，其PU樹脂之玻璃轉移溫度較高。

表2為不同R值PU樹脂在低溫側玻璃轉移現象之分析資料，其中以Desmodur L為原料之PU樹脂之玻璃轉移溫度與R值並無規律之關係，然其玻璃轉移現象之發生溫度範圍 (B-A) 則隨R值增加而減少，顯示當R值增加，PU樹脂之架橋程度提高，其熱活動性受到較大之限制。而以Desmodur N為原料者則隨R值增加，玻璃轉移溫度向高溫側偏移，此可能因Desmodur N之分子結構較為簡單，故增加R值對提高玻璃轉移溫度之效果較顯著，然熱活動溫度範圍則無明顯規律。兩種異氰酸酯比較，在相同R值條件下，以Desmodur L為原料者之玻璃轉移溫度較高，此乃因Desmodur L具備芳香族之苯環構造，故呈現較大的剛性及耐熱性而有較高之玻璃轉移溫度。

表2. 液化相思樹製作PU樹脂薄膜之玻璃轉移溫度

Table 2. Glass transition temperature of PU films prepared from liquefied Taiwan acacia

異氰酸酯	NCO/(COOH+OH) (莫耳比)	Tg (°C)	Onset ¹ (A) (°C)	Outset ¹ (B) (°C)	(B) - (A) (°C)
Desmodur L	1.0	45.3	24.0	78.4	54.4
Desmodur L	1.5	37.1	20.4	59.0	38.6
Desmodur L	2.0	49.2	34.8	61.7	26.9
Desmodur N	1.0	-12.6	-14.0	-11.0	3.0
Desmodur N	1.5	-4.7	-21.4	17.6	39.0
Desmodur N	2.0	7.8	-2.7	18.6	21.3

¹ Onset及Outset分別為相轉移起始及結束溫度。

圖6則為其DSC高溫側放熱峰之熱流變化曲線，圖6(A) 以Desmodur L為原料者此放熱峰熱流曲線較不規則狀，然R值較大者放熱峰較明顯，其原因可能為R值較大者含較多未反應之異氰酸酯，在高溫下其進一步產生架橋反

應，故此後硬化產生之放熱峰較大。圖6(B)以Desmodur N為原料亦有隨R值增加，放熱峰較明顯之趨勢，而與圖6(A)比較，以Desmodur N為原料者其放熱峰曲線較圓滑，推測其原因乃Desmodur N為脂肪族之長鏈狀結構，可提供樹

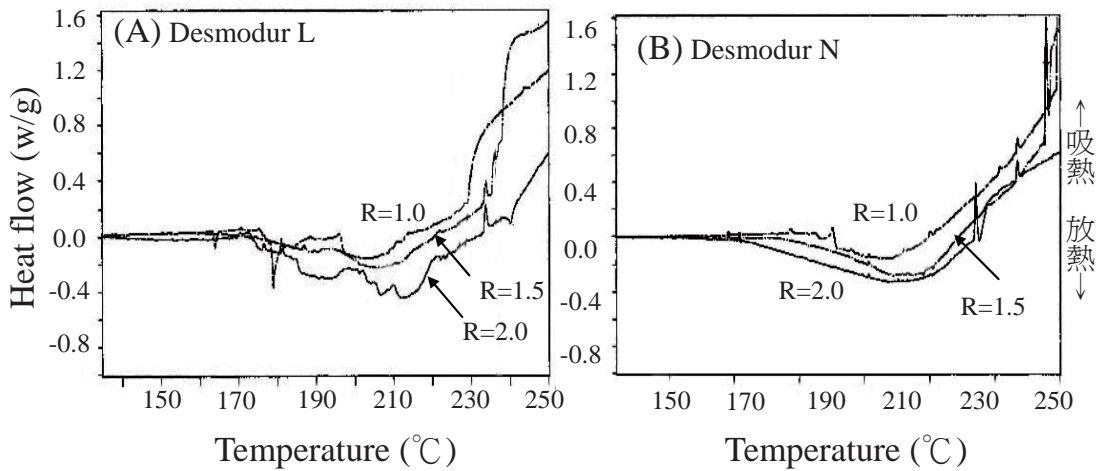


圖6. 不同R值液化相思樹/異氰酸酯製作 PU樹脂薄膜之DSC分析圖。(無催化劑；高溫側)

Fig. 6. DSC thermograms of PU resins prepared with liquefied Taiwan acacia/isocyanate with various R ratios. (Without catalyst; at high temperature region)

之薄膜較佳之熱活動性，故後硬化之熱流曲線較平滑。

四、結論

本研究利用DSC等溫熱掃描探討多元醇液化木材與異氰酸酯作用時之反應特性，並以DSC動態熱掃描探討所形成PU樹脂之熱性質。結果顯示液化木材與Desmodur L之反應性大於Desmodur N，但添加催化劑可有效促進其反應。兩種液化木材比較，以液化杉木具備較高之反應性。由DSC熱掃描分析可知，PU樹脂薄膜在加熱時出現玻璃轉移現象，其中以Desmodur N為原料者之玻璃轉移現象發生溫度較低。而隨PU樹脂調配時異氰酸酯添加比例增加，樹脂薄膜之架橋密度提高，玻璃轉移現象向高溫側偏移。常溫硬化之PU樹脂薄膜加熱至約200°C出現後硬化之放熱峰，異氰酸酯添加比例較大者，此放熱峰較明顯。

五、參考文獻

李文昭、張嘉方 (2004a) 多元醇液化杉木在聚

胺酯發泡體製造之應用。中華林學季刊 37(1), 111-119。

李文昭、張嘉方 (2004b) 多元醇液化相思樹在聚胺基甲酸酯發泡體製造之應用。林產工業 23(3), 239-248。

賴耿陽 譯著 (1997) 聚脲樹脂原理與實用PU。復漢出版社 台南 pp.11-16。

Barry, A.O., Peng, W. & Riedl, B. (1993) The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by differential scanning calorimetry. *Holzforchung*, 47, 247-252.

Christiansen, A.W. & Gollob, L. (1985) Differential scanning calorimetry of Phenol-formaldehyde resols. *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 2279-2289.

Kurimoto, Y., Doi, S. & Tamura, Y. (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforchung*, 53, 617-622.

Kurimoto, Y., Takeda, M., Koizumi, A., Yamauchi, S., Doi, S. & Tamura, Y. (2000) Mechanical

- properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology*, 74, 151-157.
- Kurimoto, Y., Takeda, M., Doi, S., Tamura, Y. & Ono, H. (2001) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technology*, 77, 33-40.
- Lee, Y.K., Kim, D.J., Kim, H.J., Hwang, T.S., Rafailovich, M. & Sokolov, J. (2003) Activation energy and curing behavior of resol- and novolak-type phenolic resins by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2589-2596.
- Lee, W.J. & Lin, M.S. (2008) Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 23-31.
- Lee, S.H., Teramoto, Y. & Shiraishi, N. (2002) Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability and genotoxicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1482-1489.
- Lee, S.H., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. (2000) Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 319-325.
- Wei, Y., Cheng, F., Li, H. & Yu, J. (2004) Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 351-356.
- Wei, Y., Cheng, F., Li, H. & Yu, J. (2005) Properties and microstructure of polyurethane resins from liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1175-1180.
- Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. (1995) Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixture of wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 659-668.
- Zhuang, J.M. & Steiner, P.R. (1993) Thermal reaction of diisocyanate (MDI) with phenols and benzylalcohols: DSC study and synthesis of MDI adducts. *Holzforchung*, 47, 425-434.